

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-151978
(43)Date of publication of application : 28.06.1991

(51)Int.CI. A61L 27/00
A61C 8/00

(21)Application number : 01-292928 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 10.11.1989 (72)Inventor : MAKINOUCHI KENZOU

(54) CERAMICS FOR PROSTHESIS OF ORGANISM

(57)Abstract:

PURPOSE: To attempt to improve bending resistance and breaking toughness of a biotissue by using a mixture mixed with Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, etc.

CONSTITUTION: A ceramic consisting of Al₂O₃ and ZrO₂ and with a molar ratio of Al₂O₃/ZrO₂ in a range of 2.33–9.00 and a ceramic consisting of Al₂O₃, ZrO₂ and Y₂O₃ and with a molar ratio of Al₂O₃/ZrO₂ of about 0.031 and a molar ratio of Al₂O₃/ZrO₂ in a range of 0.115–0.442 are used for an artificial bone, an artificial joint, an artificial root of a tooth, etc. It is possible thereby to obtain good bioaffinity and to improve bending resistance, breaking toughness and abrasion and wear characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-151978

⑫ Int. Cl. 5

A 61 L 27/00
A 61 C 8/00

識別記号

厅内整理番号

H 6971-4C
Z 7108-4C

⑬ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

④ 発明の名称 生体補綴用セラミックス

⑤ 特 願 平1-292928

⑥ 出 願 平1(1989)11月10日

⑦ 発明者 牧野内謙三 滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀蒲生工場内

⑧ 出願人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明細書

1. 発明の名称

生体補綴用セラミックス

2. 特許請求の範囲

(1) Al_2O_3 , ZrO_2 の組成から成り、 Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比が2.33~9.00の範囲にある生体補綴用セラミックス。(2) Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Y_2O_3 / ZrO_2 のモル比が約0.031でかつ、 Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比が0.115~0.442の範囲にある生体補綴用セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は生体の組織の一部を置換したり補綴する為に用いる生体補綴用セラミックスに関するものである。

(従来の技術及びその問題点)

従来から、 Al_2O_3 多結晶体、 Al_2O_3 単結晶体が人工骨、人工関節、人工歯根などに応用されてきた。又、最近は、 ZrO_2 多結晶体も同様の目的で開発されている。

そして、このようなセラミックスの人工歯根、人工骨、人工関節はステンレス鋼、Co-Cr 合金などにより作られた以前のものに比べて、生体親和性、摺動特性（人工関節に応用された場合）、審美性（人工歯根などに応用された場合）の面ですぐれたものであることが、実験室的にも、臨床的にも示されてきた。

しかしながら、これらの生体補綴用セラミックスといえども以下に詳述する様な、多くの改善されるべき問題点がある。即ち、 Al_2O_3 多結晶体、単結晶は、化学的に極めて安定でしかも、生体親和性にすぐれているが、韧性に乏しく、応用部位によっては、強度的信頼性が十分ではなかった。又、生体に比し、ヤング率が高すぎる事も、生体補綴部材としては好ましくなかった。

一方、 ZrO_2 多結晶体は、こういった問題点を克服するものとして、期待されている。事実このセラミックスは Al_2O_3 多結晶体、単結晶に比し、韧性にすぐれ、強度的信頼性は大幅に改善されている。又、ヤング率も Al_2O_3 多結晶体、単結晶

の約半分である。

半面、化学的安定性、生体親和性の点では Al_2O_3 多結晶体、単結晶体に劣る。又、人工関節などの滑動面に応用された場合、硬度が低すぎて、傷が付きやすいという問題点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記に鑑みて、 Al_2O_3 多結晶体、単結晶体、 ZrO_3 多結晶体の各々の長所を活用し、短所を改善すべく、 Al_2O_3 、 ZrO_3 、 Y_2O_3 などを混合した生体補綴用セラミックスを開発した。

〔実施例〕

(実施例1)

モル%で Al_2O_3 20%、 ZrO_3 77%、 Y_2O_3 2%の化学組成のセラミックスとなる様に配合された原料粉末を、CIP成形した後、1400~1450°Cで常圧焼成し、1425°C、2000 kgf/cm²の条件でHIP処理をほどこした。これから、3 mm × 2.5 mm × 15 mmの試験片をダイヤモンド砥石により切り出し、アルキメデス法による密度、3点曲げ試験法による抗折強度、ピッカース硬度、超音波バル

ス法によるヤング率を評価した。結果は第1表に示した。

(実施例2)

モル%で、 Al_2O_3 82%、 ZrO_3 18%の化学組成となる様に配合された原料粉末を金型成形した後、1400~1450°Cで常圧焼成し、1425°C、2000 kgf/cm²の条件でHIP処理をほどこした。

得られた焼結体より3 mm × 2.5 mm × 15 mmの試験片を切り出し、実施例1と全く同様な方法で密度、抗折強度、ピッカース硬度、ヤング率を評価した。結果は第1表に示した。

又、比較の為、従来の Al_2O_3 多結晶体、 Al_2O_3 単結晶体、 ZrO_3 多結晶体についても、実施例1と同一形状の試験片を作り、特性を評価した。これを各々、比較例1、2、3として第1表に示した。

(以下余白)

第1表 生体補綴用セラミックスの特性、実施例1、2は本発明品、比較例1、2、3は従来品

	化学組成(mol%)			結晶相	密度 (g/cm ³)	抗折強度 (kgf/mm ²)	ピッカース硬度 (HV)	ヤング率 (kgf/mm ²)
	Al_2O_3	ZrO_3	Y_2O_3					
実施例1	20	77	2	α - Al_2O_3 β - ZrO_3 γ - ZrO_3	5.47	210	1500	2.5×10^4
実施例2	82	18	0	α - Al_2O_3 β - ZrO_3 γ - ZrO_3	4.27	115	1700	3.3×10^4
比較例1 (Al_2O_3 多結晶体)	100	0	0	α - Al_2O_3	3.96	55	1800	4.0×10^4
比較例2 (Al_2O_3 単結晶体)	100	0	0	α - Al_2O_3	3.99	50 (100)*	1900	—
比較例3 (ZrO_3 多結晶体)	0	97	3	β - ZrO_3 γ - ZrO_3	6.01	110	1350	2.1×10^4

(100) *のみ化学研磨により、試験片の表面を鏡面として評価した。他は全てダイヤモンド砥石で研削された表面である。

(実施例3)

第1表の結果から明らかに、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 を混合したセラミックス(実施例1,2)においては、従来の Al_2O_3 多結晶体、 Al_2O_3 単結晶体、 ZrO_2 多結晶体(各々、比較例1,2,3)のもつ、生体補綴部材用セラミックスとしての問題点の解決が期待される。

そこで、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 の組成を変えたセラミックスを作り、密度、抗折強度、ヤング率、ピッカース硬度、破壊韧性値を調べた。又、同時に生体親和性の評価の為、3 mm φ × 6 mm の円柱上の試験片を作り、家兔の大脳骨に埋入し、4週間後に屠殺し、硬組織標本を作製し、トルイジンブルー染色標本を光頭的に観察し、セラミックの周囲に形成される結合組織膜の厚さと量で、生体親和性を評価した。

又、セラミックとUHMWPE(超高分子量ポリエチレン)との摩擦摩耗特性を調べるべく、40 mm φ × 6 mm のセラミック円板の片面を鏡面研磨した試験片と、9 mm φ × 13 mm のUHMWPEの試験片を

作り、37℃類似人体液中で荷重20kgf、速度1Hzの条件で往復動によるビン オン フラット摩擦摩耗試験を行った。そして、20万回終了時の摩擦係数と摩耗量を評価した。尚、摩耗量はUHMWPEの重量変化率でもって示した。試験片は第2表に示す10種(比較例4,5,6,7と実施例3-1～3-6)の化学組成となる様な原料粉末をCIP成形し、1300℃～1450℃で常圧焼成した後、1300～1450℃、2000 kgf/mm²の条件でHIP処理した材料から、ダイヤモンド砥石により研削加工にして製作された。

結果は全て第2表に示されている。

先ず、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の組成からなる実施例3-1、3-2、3-3、と比較例4、5について、諸特性と Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比の関係を検討すると、 Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比が2.33～9.00の範囲ならば、総合的に見て比較例1～3の従来品に比べて、顯著な改善が認められる。即ち、この範囲において従来の ZrO_2 多結晶体と同等レベルの抗折強度、破壊韧性値が維持されながら、ピッカース硬

度が上がり、鏡面部が傷つきがたくなっている。又、生体親和性は、従来の ZrO_2 多結晶体に比べ大幅に改善されている。これは Al_2O_3 の存在及び、 Y_2O_3 の除去の効果と考えられる。しかも、摩擦摩耗特性も、 Al_2O_3 多結晶体より改善されている。

次に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 の組成からなり、 Y_2O_3 / ZrO_2 のモル比が約0.031の実施例3-4、3-5、3-6と比較例6、7について、諸特性と Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比の関係に注目して検討したところ、 Al_2O_3 / ZrO_2 のモル比が0.115～0.442の範囲で、比較例1～3で示される従来の生体補綴用セラミックスに比べて、諸特性の大幅な向上が認められた。

とりわけ、抗折強度、破壊韧性値の向上は顕著である。この範囲では、生体親和性が Al_2O_3 多結晶体より、若干見劣りするが、それを補って余りある改善である。又、摩擦摩耗特性も従来品と同等以上である。

[以下余白]

第二章 生体補綴用セラミックスの特性(実施例3)

	化学組成 mol%、mol 比					密度 (g/cm ³)	抗折強度 (kgf/mm ²)	ヤング率 (10 ⁴ kgf/mm ²)	ピッカス硬度 (10 ³ Hv)	破壊強度 (MN/m ²)	生体親和性	摩擦係数	摩耗量 (%)
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ ZrO ₂	Al ₂ O ₃ ZrO ₂								
実施例3-1	7.0	3.0	0	0	2.33	4.62	100	3.2	1.60	4.5	+++	0.04	0.008
-2	8.2	1.8	0	0	4.56	4.33	115	3.3	1.70	5.0	+++	0.03	0.009
-3	9.0	1.0	0	0	9.00	4.21	110	3.6	1.75	5.2	+++	0.02	0.013
-4	1.0	87.3	2.7	0.031	0.115	5.68	180	2.4	1.45	6.1	++	0.02	0.007
-5	2.1	76.6	2.4	0.031	0.274	5.51	220	2.5	1.50	6.5	++	0.02	0.008
-6	3.0	67.9	2.1	0.031	0.442	5.34	200	2.6	1.55	6.2	++	0.02	0.014
比較例1	1.00	0	0	—	∞	3.96	60	4.0	1.80	3.8	+++	0.05	0.015
-2	1.00	0	0	—	∞	3.99	55	—	—	—	++++	0.04	0.011
-3	0	9.7	3	0.031	0	6.01	100	2.1	1.35	5.5	+	0.03	0.010
-4	6.3	3.7	0	0	1.70	4.90	70	3.2	1.40	4.3	++	0.05	0.013
-5	9.5	5	0	0	19.00	4.01	80	3.8	1.75	5.2	+++	0.02	0.018
-6	5	92.1	2.9	0.031	0.054	5.75	140	2.4	1.40	5.8	+	0.04	0.007
-7	3.5	63.0	2.0	0.032	0.556	5.22	170	2.7	1.55	5.7	++	0.04	0.014

生体親和性の表示・・・+：結合組織膜が厚く、量が多い。
 ++：結合組織膜は厚いが、量が少ない。
 +++：結合組織膜は存在するが、薄い。
 ++++：結合組織膜が存在しない。

〔発明の効果〕

以上のように、Al₂O₃ - ZrO₂系生体補綴用セラミックスにおいて、Al₂O₃ / ZrO₂のモル比を2.33～9.00に保った場合に生体補綴用セラミックスとしての諸特性の改善が確認された。又、Al₂O₃ - ZrO₂ - Y₂O₃系生体補綴用セラミックスにおいて、Y₂O₃ / ZrO₂のモル比を0.031にしてかつAl₂O₃ / ZrO₂のモル比を0.115～0.442に保った場合にも生体補綴用セラミックスとしての諸特性の改善が確認された。

したがって、この範囲の化学組成の生体補綴用セラミックスを、人工骨、人工関節、人工歯根などに応用するならば、旧来のステンレス鋼、Co - Cr合金のそれと比較すれば、もちろん現行のAl₂O₃多結晶体Al₂O₃単結晶体、ZrO₂多結晶体に比べても、大幅な治療成績の向上が望める。

出願人 京セラ株式会社